

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-252114

(43)Date of publication of application : 03.10.1995

(51)Int.Cl.

A61K 7/032

A61K 7/00

A61K 7/02

(21)Application number : 07-031480

(71)Applicant : PENTEL KK

(22)Date of filing : 27.01.1995

(72)Inventor : OTANI SHIGEKI
TAKAGISHI IKUO

(30)Priority

Priority number : 06 26078 Priority date : 28.01.1994 Priority country : JP

(54) LIQUID COSMETIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a liquid cosmetic, good in discharge from a pen point as the so-called pen type application tool by feeding a liquid cosmetic contained in an application part composed of a fiber assembly such as a writing brush and applying the cosmetic and hardly changing the color by oxidation of iron black with time.

CONSTITUTION: This liquid cosmetic contains (A) iron black, preferably having $\leq 1.2\mu\text{m}$ particle diameter, (B) an unsaturated fatty acid, e.g. oleic or linoleic acid, (C) an anionic surfactant, e.g. an alkyl sulfate or an N-acylamino acid, (D) a water-soluble organic solvent, e.g. propylene glycol or glycerol, (E) water, (F) ascorbic acid and/or erythorbic acid and (G) arginine. The blending ratio of the ingredients (F) to (G) is preferably (3:1) to (1:2). The ingredient (G) has functions to prevent the ingredient (F) from reacting with the iron black or oxygen in air in a short period and losing the reducing actions thereof. The ingredients are preferably used in amount of 0.1-20wt.% ingredient (B), 0.01-10wt.% ingredient (C), 2-30wt.% ingredient (D), 0.05-10wt.% ingredient (F) and 0.05-15wt.% ingredient (G) based on the whole cosmetic.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Liquefied cosmetics which consist of iron black, unsaturated fatty acid, an anion system surface active agent, a water-soluble organic solvent, water, an ascorbic acid and/or erythorbic acid, and an arginine at least.

[Claim 2] Liquefied cosmetics according to claim 1 characterized by the compounding ratios of said ascorbic acid and/or erythorbic acid, and said arginine being 3:1 thru/or 1:2.

[Translation done.]

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] The regurgitation is related with liquefied cosmetics with little discoloration by oxidation of iron black with time good from a nib as the so-called object for pen mold applicator which especially this invention supplies the liquefied cosmetics which use and build in fiber convergence objects, such as a brush tip, as the spreading section about liquefied cosmetics to the spreading section, and is applied.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although carbon black is generally conventionally used for black liquefied cosmetics as a coloring matter, since the benzpyrene this thing of whose is the carcinogenic matter may be contained, that safety is regarded as questionable.

[0003] Moreover, when iron black is used for a coloring matter, if the particle diameter is large, sedimentation of iron black will tend to take place. Especially when [that was comparatively used for the liquefied cosmetics of hypoviscosity] using it for the applicator above type with built-in cosmetics, sedimentation of iron black tends [further] to take place. Since it would become that it is easy to oxidize by the increment in surface area etc. with time if it uses by making iron black into a particle in order to prevent this, there was a problem colored brown from black.

[0004] Although adding conventionally the matter which has reducing power as an antioxidant of iron black is known and the strong ascorbic acid and the erythorbic acid of a reduction operation are often used especially, as for these, it is common to use it, not dissolving in water in the state of an acid, but dissolving using alkanolamines, such as alkali metal, such as various alkalization agents, for example, a sodium hydroxide etc., and triethanolamine.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the liquefied cosmetics which use iron black as a color material can emphasize the blacking wash by enlarging the particle diameter of iron black, if iron black with big particle diameter is used, sedimentation of iron black will become easy to generate them in dispersion liquid. On the other hand, if iron black with small particle diameter is used by considering dispersibility of iron black as improvement use, it will be easy to generate the discoloration with time by oxidation of iron black. In using an ascorbic acid and/or erythorbic acid, addition of a solubilizing agent was required for an ascorbic acid and/or erythorbic acid refractory in water as an anti-oxidant of iron black here, but if an ascorbic acid and/or erythorbic acid are used dissolving by usually general alkalization agent which was mentioned above, oxidation of an ascorbic acid and/or erythorbic acid will progress within a short period of time, there is a trouble of being inferior to the durability of a reduction operation, and the very much satisfying thing was not obtained.

[0006] Moreover, when liquefied cosmetics thickened or solidified extremely depending on the alkalization agent which used the above alkalization agents, an ascorbic acid, and/or erythorbic acid in the ascorbic-acid water solution and/or erythorbic acid water solution which are obtained by carrying out the mixed dissolution and used it for the applicator of the above pen molds, liquefied cosmetics were hard to be supplied to the spreading section, and there was a trouble which cannot be used in practice.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention makes a summary the liquefied cosmetics which consist of iron black, unsaturated fatty acid, an anion system surface active agent, a water-soluble organic solvent, water, an ascorbic acid and/or erythorbic acid, and an arginine at least.

[0008] This invention is explained below at a detail. Be [what is necessary / just although iron black is used as a coloring matter and it can generally be used for cosmetics], especially the particle diameter has 1.2-micrometer or less thing more desirable than the viewpoint of the dispersibility of iron black.

[0009] Unsaturated fatty acid and an anionic surfactant are used as a dispersant of iron black, and oleic acid, linolic acid, a linolenic acid, a ricinoleic acid, ricinoleic acid, an arachidonic acid, etc. can be mixed and used for them for one sort chosen from these salts, or two sorts or more as unsaturated fatty acid. 0.1 - 20% of the weight of the whole liquefied cosmetics of the amount used are desirable.

[0010] As an anionic surfactant, sodium lauryl sulfate, lauryl sulfuric-acid triethanolamine, Alkyl sulfate, such as a cetyl sodium sulfate, a polyoxyethylene RAURIRUE-Tell sodium sulfate, Polyoxyethylene-alkyl-ether sulfates, such as polyoxyethylene RAURIRUE-Tell sulfuric-acid triethanolamine, N-acylamino acid and its salts, such as a lauroyl sarcosine and lauroyl methyl alanine sodium, Sodium N-acyl methyl taurate salts, such as N-stearoyl methyl taurine sodium and N-lauroyl methyl taurine sodium, Polyoxyethylene-alkyl-ether acetate, di-(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium, Alkyl sulfo carboxylate, such as sodium lauryl sulfosulfate, Alkyl phosphate, such as laurylphosphate and oleyl sodium phosphate, Polyoxyethylene-alkyl-ether phosphate, such as polyoxyethylene SECHIRUE-tellurinic acid sodium and polyoxyethylene OREIRUE-tellurinic acid sodium, Alpha-olefin sulfonate etc. is mentioned, and one sort chosen from these or two sorts or more can be mixed and used. 0.01 - 10% of the weight of the whole liquefied

cosmetics of the amount used are desirable.

[0011] A water-soluble organic solvent is used in order to prevent desiccation of the liquefied cosmetics in the spreading section of the above pen mold applicator, and freezing at the low temperature of liquefied cosmetics, what mixed one sort chosen from propylene glycol, glycerol, polyethylene-glycol, 1, and 3-butylene glycol etc. or two sorts or more is used suitably, and 2 - 30% of the weight of the whole liquefied cosmetics of the amount used are desirable. [0012] Water is used as a main solvent. It adds in order to prevent iron black oxidizing and discoloring an ascorbic acid and/or erythorbic acid, and 0.05 - 10% of the weight of the whole liquefied cosmetics of the amount used are desirable.

[0013] An arginine is used in order to prevent the above-mentioned **** ascorbic acid losing the reduction operation among the oxygen in iron black or air, and short period of times, and it can illustrate L-arginine, D-arginine, L-arginine hydrochloride, D-arginine hydrochloride, DL-arginine hydrochloride hydrate, etc. 0.05 - 15% of the weight of the whole liquefied cosmetics of the amount used are desirable.

[0014] The resin for giving the macromolecule as a surfactant, various preservation-from-decay antifungal agents, and a viscosity modifier and a water resisting property as various macromolecules, a surfactant, and a penetrating agent besides the above indispensable component as the urea, dispersant, or distributed assistant as an assistant of the various coloring matters used conventionally for the complementary color if needed, and the desiccation prevention or the moisturizer in the spreading section etc. can be added suitably. In addition, in order to obtain the good regurgitation from the above pen mold applicator, the viscosity of liquefied cosmetics has 300 or less desirable centipoises.

[0015]

[Function] In this invention, leaving [since it is dissolving by the arginine, an ascorbic acid and/or erythorbic acid act and carry out salt formation of an ascorbic acid and/or the erythorbic acid to the amino group of an arginine, and] the antioxidizing force required for a result target, too much decomposition reaction is controlled and that from which the long-term continuous antioxidizing force is acquired more is conjectured.

[0016] Moreover, by facing dissolving an ascorbic acid and/or erythorbic acid, and not using alkali metal, such as a sodium hydroxide currently used conventionally, the unsaturated fatty acid which is these alkalization agents and dispersants of iron black acts, generation of a water-insoluble object is controlled, and it is thought that a coagulation operation does not take place.

[0017] Moreover, an arginine and unsaturated fatty acid are considered that it controls carrying out salt formation and thickening is controlled by adding an arginine in the suitable range.

[0018]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, it shows the "weight section" that it is only with the "section" among an example and the example of a comparison.

[0019] Example 1 Transparence black oxide of iron (iron black, Toshiki Pigment CO., LTD. make) The 20.0 sections Oleic acid The 6.0 sections NIKKO-RU TEALS (lauryl sulfuric-acid triethanolamine, made in Nikko Chemicals) The 3.0 sections Propylene glycol The 5.0 sections New side SC (sodium dehydroacetate, preservation from decay and an antifungal agent, product made from Tie Show Technos) The 0.3 sections Ascorbic acid The 3.0 sections L-arginine The 2.0 sections Purified water Among the 60.7 section above-mentioned component, first, the new side SC, whole-quantity [of propylene glycol], and purified water 10 section was mixed, and it dissolved completely. Moreover, the whole quantity of an ascorbic acid and L-arginine was added to the purified water 15 section, and it mixed, and dissolved completely. The whole quantity of transparence black oxide of iron, oleic acid, and NIKKO-RU TEALS was added to the remaining whole quantity of purified water, and it distributed in the sand mill after churning for 2 hours. The new side SC solution previously prepared for these dispersion liquid and the water solution of an ascorbic acid and L-arginine were added, churning mixing was carried out for 30 minutes, and black liquefied cosmetics were obtained.

[0020] Example 2 EFUBII-liquid AQ (an iron black water dispersion, product made from Okamura Oil Mill) The 50.0 sections Glycerol The 8.5 sections MEKKINSUM (methyl parahydroxybenzoate, preservation from decay and an antifungal agent, product made from Ueno Pharmaceuticals) The 0.5 sections Ascorbic acid The 2.0 sections L-arginine The 2.3 sections Purified water The whole quantity of MEKKINSU M was mixed with 1 and 3-butylene glycol among the 36.7 section above-mentioned component, and it dissolved completely. Moreover, the whole quantity of an ascorbic acid and L-arginine was added to the purified water whole quantity, and it dissolved completely. Each solution was added to the EFUBII-liquid AQ, it agitated for 30 minutes, and black liquefied cosmetics were obtained.

[0021] Example 3 SHIKOMETTO black 85 (iron black, Basf Japan make) The 10.0 sections Linolic acid The 4.0 sections Nikko RUSARUKOSHINE-TO LN (lauroyl sarcosine sodium, made in Nikko Chemicals) The 2.0 sections 1, 3-butylene glycol The 7.5 sections Phenoxyethanol (a preservation-from-decay antifungal agent, Toho Chemical Industry Co., Ltd. make) The 0.2 sections Erythorbic acid The 2.0 sections L-arginine The 4.0 sections Peptide PA-100 (a distributed assistant, Product made from NIPPI) The 0.5 sections Purified water The whole quantity of erythorbic acid and L-arginine was added to the purified water 15 section among the 69.8 section above-mentioned component, and it dissolved completely. The whole quantity of the SHIKOMETTO black 85, linolic acid, and Nikko RUSARUKOSHINE-TO LN was added to the purified water 40 section, and was agitated, and it put into the ball mill made from ** with a capacity of 400ml into which ball 200ml made from ** was put, and mixed for two days. The erythorbic acid previously prepared for these dispersion liquid, the water solution of L-arginine, and the remaining components were added, it agitated for 1 hour, and black liquefied cosmetics were obtained.

[0022] Example 4 Transparence black oxide of iron (iron black, Toshiki Pigment CO., LTD. make) The 20.0 sections Oleic acid The 6.0 sections NIKKO-RU TEALS The 3.0 sections Propylene glycol The 5.0 sections New side SC The 0.3 sections Ascorbic acid The 8.0 sections L-arginine The 2.0 sections Purified water Among the 55.7 section above-mentioned component, first, the new side SC, whole-quantity [of propylene glycol], and purified water 10 section was mixed, and it dissolved completely. Moreover, the whole quantity of an ascorbic acid and L-arginine was added to the purified water 15 section, and it mixed, and dissolved completely. The whole quantity of transparence

black oxide of iron, oleic acid, and NIKKO-RU TEALS was added to the remaining whole quantity of purified water, and it distributed in the sand mill after churning for 2 hours. The new side SC solution previously prepared for these dispersion liquid and the water solution of an ascorbic acid and L-arginine were added, churning mixing was carried out for 30 minutes, and black liquefied cosmetics were obtained.

[0023] Example 5 TETSUGURO No.702 (Daito formation iron black, product made from Industry) The 25.0 sections Linolenic acid The 8.0 sections NIKKORU SBL-3N-27 (polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate sodium, made in Nikko Chemicals) The 5.0 sections YUKAFOMAW (30% water solution of betaine mold acrylic amphoteric ion exchange resin, Mitsubishi Chemical make) The 5.0 sections Polyethylene-glycol #400 The 5.0 sections MEKKINSUE (ethyl p-hydroxybenzoate, preservation from decay and an antifungal agent, product made from Ueno Pharmaceuticals) The 0.1 sections Erythorbic acid The 1.5 sections D-arginine The 1.5 section Purified water Among the 48.9 section above-mentioned component, first, the whole quantity of erythorbic acid and D-arginine was added to the purified water 10 section, and it mixed, and dissolved completely. Moreover, it mixed having added the whole quantity of polyethylene-glycol #400 and MEKKINSU E to the purified water 5 section, and heating it, and dissolved. TETSUGURO No.702 performed distribution for 1 hour using the sand mill, after [a linolenic acid, NIKKORU SBL-3N-27, and YUKAFOMA W] carrying out churning mixing of the whole quantity and the purified water 20 section, respectively. Churning mixing of the remainder of TETSUGURO No.702 dispersion liquid which this obtained, two sorts of solutions created previously, and purified water was carried out by the homomixer, and black liquefied cosmetics were obtained.

[0024] Example 6 EFUBII liquid AQ The 40.0 sections Propylene glycol The 10.0 sections MEKKINSUB (butyl parahydroxybenzoate, preservation from decay and an antifungal agent, product made from Ueno Pharmaceuticals) The 0.1 sections Ascorbic acid The 3.0 section D-arginine The 1.0 sections Purified water The whole quantity of propylene glycol and MEKKINSU B was mixed among the 45.9 section above-mentioned component, and it dissolved completely. Moreover, the whole quantity of an ascorbic acid and D-arginine was added to the purified water whole quantity, and it dissolved completely. Each solution was added to the EFUBII-liquid AQ, it agitated for 30 minutes, and black liquefied cosmetics were obtained.

[0025] Example 7 TETSUGURO No.702 The 30.0 sections Oleic acid The 5.0 sections NIKKORU TEALS The 3.0 sections YUKAFOMA 205 (the 30% alcoholic solution of betaine mold acrylic amphoteric ion exchange resin, Mitsubishi Chemical make) The 4.0 sections Glycerol The 7.0 sections MEKKINSUM The 0.2 sections Phenoxyethanol The 0.1 sections Ascorbic acid The 2.0 sections DL-arginine hydrochloride The 1.5 sections Purified water The whole quantity of an ascorbic acid and DL-arginine hydrochloride was first added to the purified water 10 section among the 47.2 section above-mentioned component, and the mixed dissolution was carried out. Moreover, the whole quantity of MEKKINSU M was added to the glycerol, and after carrying out the heating dissolution, the purified water 10 section and the phenoxyethanol whole quantity were added, and it mixed. TETSUGURO No.702 performed distribution for 1 hour using the sand mill, after [oleic acid, NIKKORU TEALS, and YUKAFOMA 205] carrying out churning mixing of the whole quantity and the purified water 20 section, respectively. Churning mixing of the remainder of TETSUGURO No.702 dispersion liquid which this obtained, two sorts of solutions created previously, and purified water was carried out by the homomixer, and black liquefied cosmetics were obtained.

[0026] In example of comparison 1 example 1, black liquefied cosmetics were similarly obtained except having added the sodium carbonate instead of L-arginine.

[0027] In example of comparison 2 example 2, an ascorbic acid and L-arginine were not added but black liquefied cosmetics were similarly obtained except having made purified water into the 41.0 sections.

[0028] In example of comparison 3 example 3, black liquefied cosmetics were similarly obtained except having made the sodium hydroxide into the 0.5 sections and having made purified water into the 73.3 sections instead of L-arginine.

[0029] Example 4 of a comparison EFUBII liquid AQ The 40.0 sections Propylene glycol The 10.0 sections MEKKINSUB The 0.1 sections Ascorbic acid The 3.0 sections Purified water The whole quantity of propylene glycol and MEKKINSU B was mixed among the 46.9 section above-mentioned component, and it dissolved completely. Moreover, the ascorbic acid was added to the purified water whole quantity, and the heating dissolution was carried out. Each solution was added to the EFUBII-liquid AQ, it agitated for 30 minutes, and black liquefied cosmetics were obtained.

[0030] Here, an example of the pen mold applicator used suitable for the liquefied cosmetics of this invention is explained. What was shown in drawing 1 is the applicator A which makes the valve 4 wide opened by press of the knock object 3 come to intervene between the brush tip 1 which are fiber convergence objects, such as what **** (ed) a polyamide fiber, polyester fiber like polyethylene terephthalate, or these excellent in the hygroscopicity and resiliency like 6 and 12-nylon, and the liquid room 2 in which liquefied cosmetics are held. As the quality of the material of the member which forms Applicator A, although a metal, synthetic resin, etc. are considered Since it may discolor if in contact with oxygen, since the liquefied cosmetics of synthetic resin, especially this invention will use iron black if reactivity with the liquid further built in in a manufacturing cost or the ease of carrying out of shaping etc. is taken into consideration Polypropylene resin and polyethylene terephthalate resin excellent in the property which cannot penetrate a gas easily are suitably used for the part which contacts liquefied cosmetics and especially directly.

[0031] In using Applicator A, first, if thrust is added to the knock object 3, valve element 4a of a valve 4 is moved, and the press rod 5 will form the clearance along which ink passes between valve seat 4b of a valve 4, and valve element 4a, and will carry out valve disconnection. Valve element 4a is energized in the direction of the knock object 3 by the **** members 6, such as a coil spring, and if the thrust added to the knock object 3 is canceled, valve element 4a will contact valve seat 4b. It returns to the condition before the press rod 5 and the knock object 3 also add thrust by migration of valve element 4a. Although the knock object 3 and the sheathing object 7 of Applicator A were shown as relation between a piston and a cylinder, here It is that form in liquid room 2 serves the

flexible part which expands and contracts the liquid room 2 by said thrust which prepares as another member in the sheathing object 7, and is added to the knock object 3, and carries out volume change, and the knock object 3 presses the liquid room 2 directly. If volume change (it decreases in this case) of the liquid room 2 which needs liquefied cosmetics to supply a brush tip 1 shall be made, it is suitable also especially from controlling a liquid spill. [0032] Here, when using these liquefied cosmetics as an eyeliner, if a brush tip is used as the spreading section, the contact over the skin which are that it is easy to apply to details and a coated material is suitable in respect of being soft etc.

[0033] Although illustrated to drawing 1, a nib like the so-called felt pen which otherwise solidified the fiber convergence object which is a comparatively hard nib as compared with the brush tip is used, and a thing, the thing which supplies ink to the spreading section compulsorily by forming a liquid room and its edge strip with comparatively soft resin, such as synthetic resin, and pressing a body can be illustrated by pressing a nib the bottom which an internal valve opens.

[0034]

[Effect of the Invention] The following trials were performed about the black liquefied cosmetics obtained in the example and the example of a comparison above.

[0035] It heated at 90 degrees C in the thermostat for 24 hours after filling up a screw opening test tube with with the passage of time viscosity change trial liquefied cosmetics, and after cooling at a room temperature (25 degrees C), in 25 degrees C, viscosity was measured with E mold viscometer (TOKIMEC Make). (The unit of viscosity: Centipoise)

[0036] The applicator (Christian Dior, STYLINER ACCENT) which makes a valve come to intervene between a brush tip and a liquid room was filled up with with the passage of time discoloration trial 1 liquefied cosmetics, and it heated for one week at 70 degrees C in the thermostat. This was applied to Kent paper and the Munsell value was measured in color computer - (an SM-5-IS-2B mold, Suga Test Instruments Co., Ltd. make). In addition, with a Munsell value, ideal black is set to 0, ideal white is set to 10, and the meantime is arranged to rates [target / consciousness] (an extract is made from color-material engineering handbook edited by Japan Society of Colour Material).

[0037] The above-mentioned applicator was filled up with with the passage of time discoloration trial 2 liquefied cosmetics, and it put into the thermostat set as 50 degrees C, and applied to Kent paper day by day [1], and the existence of discoloration was judged by viewing. Table 1 ** is shown for the above test result.

[0038]

[Table 1]

	粘度 (c p s)		マンセルバリュー		経時変色 試験 2
	経時前	経時後	経時前	経時後	
実施例 1	10.7	17.4	4.91	4.38	70日以上
実施例 2	12.6	15.2	4.78	3.93	56日
実施例 3	10.2	12.8	5.42	5.11	55日
実施例 4	13.7	18.6	4.88	4.15	70日以上
実施例 5	69.6	80.5	3.94	3.43	45日
実施例 6	6.2	8.5	5.33	4.19	70日以上
実施例 7	75.1	77.3	3.82	3.48	56日
比較例 1	12.5	1820	4.98	4.52	40日
比較例 2	10.8	11.2	5.02	5.37	7日
比較例 3	9.0	1054	5.47	5.12	30日
比較例 4	4.2	935	5.48	4.57	30日

[0039] as explained to the detail above, discoloration by the oxidation of iron black with time with the good and

regurgitation has few liquefied cosmetics concerning this invention as the spreading section than a nib as the so-called object for pen mold applicator which supplies the liquefied cosmetics which use fiber convergence objects, such as a brush tip, and are built in to the spreading section, and is applied -- it excels.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The type section Fig. showing an example of the pen mold applicator.

[Description of Notations]

A Applicator

1 Brush Tip

2 Liquid Room

3 Knock Object

4 Valve

4a Valve element

4b Valve seat

5 Press Rod

6 **** Member

7 Sheathing Object

[Translation done.]

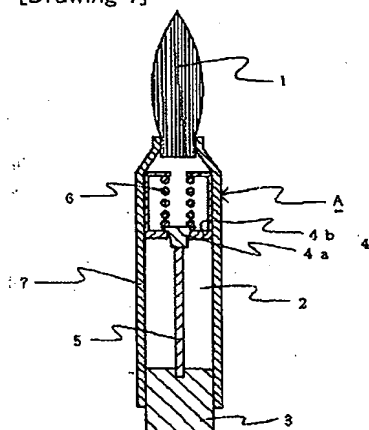
* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-252114

(43)公開日 平成7年(1995)10月3日

(51)Int.Cl.⁶

A 6 1 K 7/032
7/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

M
B
C
D

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-31480

(22)出願日 平成7年(1995)1月27日

(31)優先権主張番号 特願平6-26078

(32)優先日 平6(1994)1月28日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005511

べんてる株式会社

東京都中央区日本橋小網町7番2号

(72)発明者 大谷 繁樹

埼玉県草加市吉町4-1-8 べんてる株
式会社草加工場内

(72)発明者 高岸 郁夫

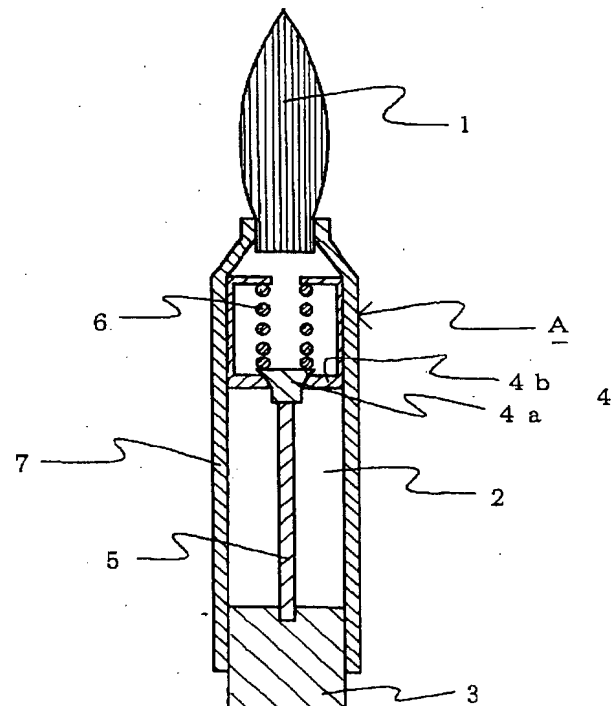
埼玉県草加市吉町4-1-8 べんてる株
式会社草加工場内

(54)【発明の名称】 液状化粧料

(57)【要約】

【構成】 着色材として鉄黒を使用し、アスコルビン酸及び／またはエリソルビン酸とアルギニンを含む液状化粧料。

【効果】 塗布部として筆穂などの繊維収束体を使用して、内蔵する液状化粧料を塗布部に供給して塗布する所謂ペン型塗布具用としてペン先より吐出が良好であり、かつ鉄黒の経時的な酸化による変色の少ない優れたものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】鉄黒と不飽和脂肪酸と陰イオン系界面活性剤と水溶性有機溶剤と水とアスコルビン酸および／またはエリソルビン酸とアルギニンとから少なくともなる液状化粧料。

【請求項2】前記アスコルビン酸および／またはエリソルビン酸と前記アルギニンとの配合比が3：1乃至1：2であることを特徴とする請求項1記載の液状化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液状化粧料に関し、特に塗布部として筆穂などの繊維収束体を使用して、内蔵する液状化粧料を塗布部に供給して塗布する所謂ペン型塗布具用としてペン先より吐出が良好であり、かつ鉄黒の経時的な酸化による変色の少ない液状化粧料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、黒色の液状化粧料には一般的にカーボンブラックが着色材として使用されているが、このものは発ガン性の物質であるベンツピレンが含まれる可能性があるのでその安全性が疑問視されている。

【0003】また、鉄黒を着色材に用いた場合、その粒子径が大きいと鉄黒の沈降が起こりやすい。特に前述のような化粧料内蔵タイプの塗布具に使用する様な比較的低粘度の液状化粧料に用いた場合は更に鉄黒の沈降が起こり易い。これを防止するため鉄黒を微粒子にして用いると表面積の増加などにより経時的に酸化され易くなるため、黒から茶色に変色する問題があった。

【0004】従来、鉄黒の酸化防止剤として還元力を有する物質を添加することは知られており、中でも還元作用の強いアスコルビン酸やエリソルビン酸がよく使用されているが、これらは酸の状態では水に溶解せず、各種アルカリ化剤、例えば、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンを用いて溶解して使用するのが一般的である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】鉄黒を色材として使用する液状化粧料は、鉄黒の粒子径を大きくすることによりその黒味を強調することができるが、粒子径の大きな鉄黒を使用すると分散液中で鉄黒の沈降が発生し易くなる。これに対し、鉄黒の分散性を向上使用として粒子径の小さな鉄黒を使用すると鉄黒の酸化による経時的な変色が発生し易い。ここで、鉄黒の酸化防止剤として、アスコルビン酸および／またはエリソルビン酸を使用するにあたり、水に難溶であるアスコルビン酸および／またはエリソルビン酸には可溶化剤の添加が必要であるが、上述したような通常一般的なアルカリ化剤によりアスコルビン酸および／またはエリソルビン酸を溶解して使用するとアスコルビン酸および／またはエリソルビン酸の酸化が短期間の内に進んでしまい、還元作用の持続性に

劣る問題点があり、なかなか満足のいくものが得られていなかった。

【0006】また、上述のようなアルカリ化剤とアスコルビン酸および／またはエリソルビン酸を混合溶解して得られるアスコルビン酸水溶液および／またはエリソルビン酸水溶液において、使用したアルカリ化剤によっては、液状化粧料が極端に増粘または凝固し、上述のようなペン型の塗布具に使用すると塗布部に液状化粧料が供給されにくく、実際には使用できない問題点があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、鉄黒と不飽和脂肪酸と陰イオン系界面活性剤と水溶性有機溶剤と水とアスコルビン酸および／またはエリソルビン酸とアルギニンとから少なくともなる液状化粧料を要旨とするものである。

【0008】以下に本発明を詳細に説明する。鉄黒は着色材として用いるものであり、一般的に化粧品に使用出来るものであれば良いが、特に鉄黒の分散性の観点より、その粒子径は1.2 μm 以下ものが好ましい。

【0009】不飽和脂肪酸及び陰イオン界面活性剤は、鉄黒の分散剤として使用するもので、不飽和脂肪酸としては、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸、リシノレイン酸、アラキドン酸など、またはこれらの塩から選ばれる1種もしくは2種以上を混合して使用できる。その使用量は液状化粧料全体の0.1～20重量%が好ましい。

【0010】陰イオン界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、セチル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミンなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ラウロイルサルコシン、ラウロイルメチルアラニンナトリウムなどのN-アシルアミノ酸およびその塩、N-ステアロイルメチルタウリンナトリウム、N-ラウロイルメチルタウリンナトリウムなどのN-アシルメチルタウリン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ジ2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、ラウリルスルホ酢酸ナトリウムなどのアルキルスルホカルボン酸塩、ラウリルリン酸、オレイルリン酸ナトリウムなどのアルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンセチルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩などが挙げられ、これらから選ばれる1種もしくは2種以上を混合して使用できる。その使用量は液状化粧料全体の0.01～10重量%が好ましい。

【0011】水溶性有機溶剤は、上述のようなペン型塗布具の塗布部での液状化粧料の乾燥や液状化粧料の低温での凍結を防ぐために使用するものであって、プロピレ

10

20

30

40

50

ングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール、1, 3-ブチレングリコールなどから選ばれる1種もしくは2種以上を混合したものが好適に使用され、その使用量は液状化粧料全体の2~30重量%が好ましい。

【0012】水は主溶剤として用いるものである。アスコルビン酸および/またはエリソルビン酸は、鉄黒が酸化され変色するのを防止するために添加するものであり、その使用量は液状化粧料全体の0.05~10重量%が好ましい。

【0013】アルギニンとは上述せるアスコルビン酸が鉄黒または空気中の酸素と短期間のうちに反応してその還元作用を失うのを防ぐために使用するものであり、L-アルギニン、D-アルギニン、L-アルギニン塩酸塩、D-アルギニン塩酸塩、DL-アルギニン塩酸塩水和物などが例示できる。その使用量は液状化粧料全体の0.05~15重量%が好ましい。

【0014】以上の必須成分の他に、必要に応じて補色の従来用いている各種着色材や、塗布部での乾燥防止または保湿剤の助剤としての尿素、分散剤または分散助剤として各種高分子、界面活性剤、浸透剤として界面活性剤、各種防腐防黴剤、粘度調節剤としての高分子、耐水性を付与するための樹脂等を適宜添加することが出来る。尚、上述のようなペン型塗布具から良好な吐出を得るために、液状化粧料の粘度は300センチポイズ以下*

*が好ましい。

【0015】

【作用】本発明においては、アスコルビン酸および/またはエリソルビン酸をアルギニンで溶解しているために、アスコルビン酸および/またはエリソルビン酸がアルギニンのアミノ基に作用して造塩し、結果的に必要な酸化防止力を残しながら、過度の分解反応が抑制されて、より長期の持続的な酸化防止力が得られているものと推測される。

【0016】また、アスコルビン酸および/またはエリソルビン酸を溶解するに際し、従来使用されている水酸化ナトリウム等のアルカリ金属を使用しないことにより、これらのアルカリ化剤と鉄黒の分散剤である不飽和脂肪酸とが作用して水不溶物の生成を抑制し、凝固作用が起こらないと思われる。

【0017】また、アルギニンを適切な範囲にて添加することにより、アルギニンと不飽和脂肪酸とが造塩することを抑制し、増粘が抑制されるものと思われる。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、実施例、比較例中単に「部」とあるのは「重量部」を示す。

【0019】実施例1

透明黒酸化鉄（鉄黒、東色ピグメント（株）製）	20.0部
オレイン酸	6.0部
ニッコールTEALS（ラウリル硫酸トリエタノールアミン、日光ケミカルズ（株）製）	3.0部
プロピレングリコール	5.0部
ニューサイドSC（デヒドロ酢酸ナトリウム、防腐・防黴剤、タイショーテクス（株）製）	0.3部
アスコルビン酸	3.0部
L-アルギニン	2.0部
精製水	60.7部

上記成分中、まず、ニューサイドSCとプロピレングリコールの全量と精製水10部を混合し、完全に溶解した。また、アスコルビン酸とL-アルギニンの全量を精製水15部に加えて混合し、完全に溶解した。透明黒酸化鉄とオレイン酸とニッコールTEALSの全量を精製*

※水の残り全量に加え、攪拌の後、サンドミルにて2時間分散した。この分散液に、先に準備したニューサイドSC溶液と、アスコルビン酸とL-アルギニンの水溶液を加え、30分攪拌混合して黒色の液状化粧料を得た。

【0020】実施例2

エフビィーリキッドAQ（鉄黒水分散液、岡村製油（株）製）	50.0部
グリセリン	8.5部
メッキンスM（パラオキシ安息香酸メチル、防腐・防黴剤、上野製薬（株）製）	0.5部
アスコルビン酸	2.0部
L-アルギニン	2.3部
精製水	36.7部

上記成分中、1, 3-ブチレングリコールとメッキンスMの全量を混合し、完全に溶解した。また、アスコルビン酸とL-アルギニンの全量を精製水全量に加え、完全★

★に溶解した。それぞれの溶液をエフビィーリキッドAQに加えて30分間攪拌し、黒色の液状化粧料を得た。

【0021】実施例3

シコメットブラック85（鉄黒、BASFジャパン（株）製）	10.0部
------------------------------	-------

5

6

リノール酸	4. 0部
ニッコールサルコシネートLN (ラウロイルサルコシナトリウム、日光ケミカルズ(株)製)	2. 0部
1, 3-ブチレングリコール	7. 5部
フェノキシエタノール (防腐防黴剤、東邦化学工業(株)製)	0. 2部
エリソルビン酸	2. 0部
L-アルギニン	4. 0部
ペプチドPA-100 (分散助剤、(株)ニッピ製)	0. 5部
精製水	69. 8部

上記成分中、エリソルビン酸とL-アルギニンの全量を10*2日間混合した。この分散液に先に準備したエリソルビン酸とL-アルギニンの水溶液と残りの成分を加え1時間攪拌し、黒色の液状化粧料を得た。

精製水15部に加え、完全に溶解した。シコメットブラック85とリノール酸とニッコールサルコシネートLNの全量を精製水40部に加え攪拌し、磁製ボール200mlを入れた容量400mlの磁製ボールミルに入れ、*

【0022】実施例4

透明黒酸化鉄(鉄黒、東色ピグメント(株)製)	20. 0部
オレイン酸	6. 0部
ニッコールTEALS	3. 0部
プロピレングリコール	5. 0部
ニューサイドSC	0. 3部
アスコルビン酸	8. 0部
L-アルギニン	2. 0部
精製水	55. 7部

上記成分中、まず、ニューサイドSCとプロピレングリコールの全量と精製水10部を混合し、完全に溶解した。また、アスコルビン酸とL-アルギニンの全量を精製水15部に加えて混合し、完全に溶解した。透明黒酸化鉄とオレイン酸とニッコールTEALSの全量を精製*

※水の残り全量に加え、攪拌の後、サンドミルにて2時間分散した。この分散液に、先に準備したニューサイドSC溶液と、アスコルビン酸とL-アルギニンの水溶液を加え、30分攪拌混合して黒色の液状化粧料を得た。

【0023】実施例5

テツグロNo. 702 (鉄黒、大東化成工業(株)製)	25. 0部
リノレン酸	8. 0部
ニッコールSBL-3N-27 (ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、日光ケミカルズ(株)製)	5. 0部
ユカフォーマーW (ベタイン型アクリル系両性樹脂の30%水溶液、三菱化学(株)製)	5. 0部
ポリエチレングリコール#400	5. 0部
メッキンスE (パラオキシ安息香酸エチル、防腐・防黴剤、上野製薬(株)製)	0. 1部
エリソルビン酸	1. 5部
D-アルギニン	1. 5部
精製水	48. 9部

上記成分中、まず、エリソルビン酸とD-アルギニンの全量を精製水10部に加えて混合し、完全に溶解した。また、ポリエチレングリコール#400とメッキンスEの全量を精製水5部に加えて加熱しながら混合し、溶解した。テツグロNo. 702は、リノレン酸、ニッコールSBL-3N-27、ユカフォーマーWのそれぞれ全★

40★量と、精製水20部とを攪拌混合した後、サンドミルを用いて1時間分散を行った。これにより得たテツグロNo. 702分散液と、先に作成した溶液2種と精製水の残りをホモミキサーで攪拌混合し、黒色の液状化粧料を得た。

【0024】実施例6

エフビーリキッドAQ	40. 0部
プロピレングリコール	10. 0部
メッキンスB (パラオキシ安息香酸ブチル、防腐・防黴剤、上野製薬(株)製)	0. 1部
アスコルビン酸	3. 0部

7
D-アルギニン
精製水

上記成分中、プロピレングリコールとメッキンスBの全量を混合し、完全に溶解した。また、アスコルビン酸とD-アルギニンの全量を精製水全量に加え、完全に溶解*

テツグロNo. 702
オレイン酸
ニッコールTEALS
ユカフォーマー205 (ベタイン型アクリル系両性樹脂の30%アルコール溶液、三菱化学(株)製)
グリセリン
メッキンスM
フェノキシエタノール
アスコルビン酸
DL-アルギニン塩酸塩
精製水

上記成分中、まず、アスコルビン酸とDL-アルギニン塩酸塩の全量を精製水10部に加えて混合溶解した。また、グリセリンにメッキンスMの全量を加え、加熱溶解した後、精製水10部とフェノキシエタノール全量を加えて混合した。テツグロNo. 702は、オレイン酸、ニッコールTEALS、ユカフォーマー205のそれぞれ全量と、精製水20部とを攪拌混合した後、サンドミルを用いて1時間分散を行った。これにより得たテツグロNo. 702分散液と、先に作成した溶液2種と精製水の残りをホモミキサーで攪拌混合し、黒色の液状化粧料を得た。

【0026】比較例1

エフビィーリキッドAQ
プロピレングリコール
メッキンスB
アスコルビン酸
精製水

上記成分中、プロピレングリコールとメッキンスBの全量を混合し、完全に溶解した。また、アスコルビン酸を精製水全量に加え、加熱溶解した。それぞれの溶液をエフビィーリキッドAQに加えて30分間攪拌し、黒色の液状化粧料を得た。

【0030】ここで、本発明の液状化粧料に好適に使用されるペン型塗布具の一例について説明する。図1に示したものは、6、12-ナイロンのような吸湿性や弾力性に優れたポリアミド繊維やポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル繊維またはこれらを混毛したものなどの繊維収束体である筆穂1と液状化粧料を収容する液室2との間にノック体3の押圧によって開放される弁4を介在させてなる塗布具Aである。塗布具Aを形成する部材の材質としては、金属や合成樹脂など考えられるが、製造コストや成形のし易さ更には内蔵する液との反応性などを考慮すると合成樹脂、特に本発明の液状化粧料が鉄黒を使用しているため酸素と接触していると変

8
1. 0部
45. 9部

*した。それぞれの溶液をエフビィーリキッドAQに加えて30分間攪拌し、黒色の液状化粧料を得た。

【0025】実施例7

30. 0部
5. 0部
3. 0部
4. 0部
7. 0部
0. 2部
0. 1部
2. 0部
1. 5部
47. 2部

※実施例1において、L-アルギニンの代わりに炭酸ナトリウムを添加した以外は同様にして、黒色の液状化粧料を得た。

【0027】比較例2

実施例2において、アスコルビン酸とL-アルギニンを添加せず、精製水を41. 0部とした以外は同様にして、黒色の液状化粧料を得た。

【0028】比較例3

実施例3において、L-アルギニンの代わりに水酸化ナトリウムを0. 5部、精製水を73. 3部とした以外は同様にして、黒色の液状化粧料を得た。

【0029】比較例4

40. 0部
10. 0部
0. 1部
3. 0部
46. 9部

色する可能性があるので、特に液状化粧料と直接接触する部位には気体を透過しにくい性質に優れたポリプロピレン樹脂やポリエチレンテレフタレート樹脂が好適に使用されるものである。

【0031】塗布具Aを使用するに当たっては、まず、ノック体3に押圧力を付加すると、押圧棒5が弁4の弁体4aを移動させ、弁4の弁座4bと弁体4aとの間にインキの通る隙間を形成し弁開放する。弁体4aはコイルスプリングなどの弾撥部材6によりノック体3の方向に付勢されており、ノック体3に付加した押圧力を解除すると弁体4aは弁座4bと当接する。弁体4aの移動によって押圧棒5とノック体3も押圧力を付加する前の状態にもどる。ここで、ノック体3と塗布具Aの外装体7とはピストンとシリンダの関係として示したが、液室2を外装体7とは別部材として設け、ノック体3に付加する前記押圧力によって伸縮して容積変化する伸縮部分を液室2自身に形成し、ノック体3が液室2を直接押圧

することで、液状化粧料が筆穂1に供給されるに必要な液室2の容積変化（この場合減少）をなすものとする、液漏れを抑制することからも特に好適である。

【0032】ここで、本液状化粧料をアイライナーとして使用する場合、塗布部として筆穂を使用すると細部に塗布し易いことや被塗布物である肌に対する接触がやわらかいなどの点で好適である。

【0033】図1に例示したもの他には、筆穂と比較して比較的固いペン先である繊維収束体を固化した所謂フェルトペンのようなペン先を使用し、ペン先を押圧することによって内部の弁が開放するようしたものや、合成樹脂などの比較的軟らかい樹脂によって液室やその周辺部材を形成し、本体を押圧することによってインキを強制的に塗布部に供給するものなどが例示できる。

【0034】

【発明の効果】以上実施例、比較例で得られた黒色の液状化粧料について、以下の試験を行った。

【0035】経時粘度変化試験

液状化粧料をネジ口試験管に充填の後、恒温槽中にて90℃で24時間加熱し、室温（25℃）にて冷却した後*20

*に25℃においてE型粘度計（（株）トキメック製）により粘度を測定した。（粘度の単位：センチポイズ）

【0036】経時変色試験1

液状化粧料を筆穂と液室との間に弁を介在させてなる塗布具（Christian Dior、STYLENE R ACCENT）に充填し、恒温槽中にて70℃で1週間加熱した。これをケント紙に塗布し、カラーコンピューター（SM-5-IS-2B型、スガ試験機（株）製）にてマンセルバリューを測定した。尚、マンセルバリューとは、理想的な黒を0、理想的な白を10とし、その間を知覚的に等歩度に配列したものである（色材協会編 色材工学ハンドブックより抜粋）。

【0037】経時変色試験2

液状化粧料を前述の塗布具に充填し、50℃に設定した恒温槽中に静置し、1日毎にケント紙に塗布し、変色の有無を目視により判定した。以上の試験結果を表1にを示す。

【0038】

【表1】

	粘度 (cps)		マンセルバリュー		経時変色 試験2
	経時前	経時後	経時前	経時後	
実施例1	10.7	17.4	4.91	4.38	70日以上
実施例2	12.6	15.2	4.78	3.93	56日
実施例3	10.2	12.8	5.42	5.11	55日
実施例4	13.7	18.6	4.88	4.15	70日以上
実施例5	69.6	80.5	3.94	3.43	45日
実施例6	6.2	8.5	5.33	4.19	70日以上
実施例7	75.1	77.3	3.82	3.48	56日
比較例1	12.5	18.20	4.98	4.52	40日
比較例2	10.8	11.2	5.02	5.37	7日
比較例3	9.0	10.54	5.47	5.12	30日
比較例4	4.2	9.35	5.48	4.57	30日

【0039】以上詳細に説明したように、本発明に係る液状化粧料は、塗布部として筆穂などの繊維収束体を使用して、内蔵する液状化粧料を塗布部に供給して塗布す

る所謂ペン型塗布具用としてペン先より吐出が良好であり、かつ鉄黒の経時的な酸化による変色の少ない優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】ペン型塗布具の一例を示す模式断面図。

【符号の説明】

A 塗布具

1 筆穂

2 液室

3 ノック体

* 4 弁

4 a 弁体

4 b 弁座

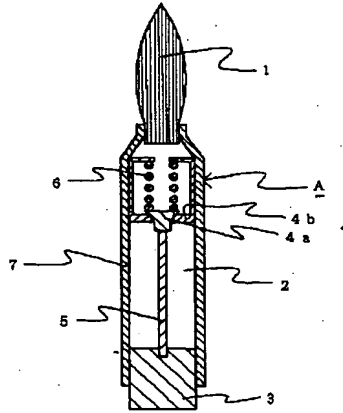
5 押圧棒

6 弾撥部材

7 外装体

*

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

A 6 1 K 7/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

N